

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК: 546.185-325+544.42+548.527

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ВИСМУТАТНОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ С ОРТОФОСФОРНОЙ  
КИСЛОТОЙ

Ф.Н. Карачевцев, ассистент, В.А. Кутвицкий, профессор,

\*О.В. Сорокина, доцент

кафедра Стандартизации и сертификации

\*кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: [kara4ev@mail.ru](mailto:kara4ev@mail.ru)

**П**роведено исследование кинетики взаимодействия висмутатноборатных стекол состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$  с 87%-ной ортофосфорной кислотой. Установлено, что при временах взаимодействия менее 3 мин процесс лимитируется стадией химической реакции. После 10 мин основную роль в гетерогенном взаимодействии играет стадия диффузии через слой осадка на поверхности.

**Ключевые слова:** висмутатноборатные стекла, ортофосфорная кислота, кинетика взаимодействия, лимитирующая стадия.

**Введение**

Висмутсодержащие соединения могут быть использованы в качестве сенсорных элементов для определения токсикантов в воздушной среде [1]. При изготовлении сенсоров рецепторный слой получают обработкой монокристаллических пластин висмутсодержащих соединений 87 %-ной ортофосфорной кислотой с последующим насыщением образовавшегося на поверхности осадка молибденфосфорной кислотой (МФК) и гептамолибдатом аммония. Однако процесс гетерогенного взаимодействия изучен лишь для пластин, вырезанных из монокристаллов силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и эвлитина  $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_9$  при временах взаимодействия более 10 мин [2]. Использование монокристаллов в качестве подложек определяет их высокую стоимость, поэтому для получения сенсорных элементов целесообразнее использовать висмутсодержащие стекла, по составу близкие к кристаллам. Кроме того, в состав стекла можно вводить молибден в виде его оксида, что позволяет получать МФК в объеме поверхностного слоя в процессе химической обработки, а не путем насыщения. Процесс формирования поверхностного слоя на стеклах с помощью ортофосфорной кислоты практически не исследован. Поскольку структура поверхностного слоя формируется в начальный период взаимодействия, представлялось целесообразным путем проведения экспериментальных исследований выявить особенности протекающих в указанных гетерогенных системах процессов при временах контактирования от 0.5 мин.

**Экспериментальная часть**

В качестве материалов для получения стекловидных образцов использовали:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ТУ 6-09-3558-78),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (ТУ 6-09-3558-76),  $\text{GeO}_2$  (ТУ 6-09-1418-76),  $\text{MoO}_3$  (ТУ 6-09-4471-77). Химическую обработку стекол проводили 87%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ТУ 2612-014-00203677-97). Квалификация всех реактивов «осч».

Для исследования гетерогенного взаимодействия стекла с ортофосфорной кислотой (87%) по методике, описанной в [3], получили стекла следующего состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$ . В ходе проведения работы была исследована зависимость скорости взаимодействия стекол ( $V_{B_3}$ ) с ортофосфорной кислотой от времени взаимодействия  $\tau$  (0.5 – 50 мин) при температурах 353 – 393 К.

Исследование кинетики осуществляли методом вращающегося диска. Скорость вращения диска во всех экспериментах была равна 100 об/мин.

На первом этапе поверхность образца полировали до размеров неровностей менее  $1 \cdot 10^{-7}$  м. Толщина образца при этом составляла 3 мм. Перед проведением кинетических исследований образец взвешивали и закрепляли в держателе таким образом, чтобы внешняя рабочая поверхность образца точно совпадала с внешней поверхностью держателя. Площадь реакционной поверхности образца ограничивали химически стойкой фотоэмульсией POSITIV 20, так что во всех экспериментах она имела форму круга

площадью  $0.5024 \text{ см}^2$ . После выдерживания в ортофосфорной кислоте образцы вынимали и проводили исследование поверхностного слоя. С целью определения скорости процесса защитный лак после окончания эксперимента растворяли в этиловом спирте, и образовавшийся на поверхности осадок смывали дистиллированной водой. Затем образцы высушивали и взвешивали с целью определения убыли его массы в процессе реакции. Для взвешивания образцов использовали аналитические весы GR-200 фирмы AND.

Скорость растворения рассчитывали по формуле [1]:

$$V_{B_3} = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\tau S \rho_{cm}}, \quad (1)$$

где:  $\Delta m$  – убыль веса образца, г;  $S$  – площадь образца,  $\text{см}^2$ ;  $\tau$  – время проведения опыта, мин;  $\rho_{cm}$  – плотность стекол,  $\text{г/см}^3$ ;  $V_{B_3}$  – скорость взаимодействия,  $\text{мкм/мин}$ .

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания.

Анализ продуктов взаимодействия стекла с ортофосфорной кислотой проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА». Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматическом дифрактометре HZG-4 ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр) в интервале углов  $2\theta = (2 - 60^\circ)$ . Фотографии слоёв получали на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910LV фирмы JEOL.

### Результаты и их обсуждение

Методом РФА установлено, что на всех стеклах образуется фосфат висмута (табл. 1).

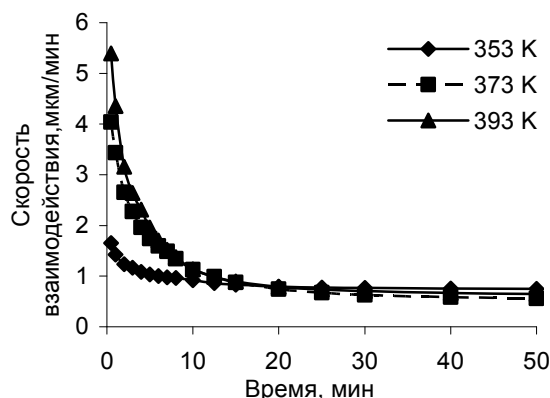


Рис. 1. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  от времени.

Как видно из рис. 1, 2, скорости взаимодействия стекол состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$  близки по значению и характеру

Табл. 1. Соотношение межплоскостных расстояний.

| Осадок      |                 | $\text{BiPO}_4$ [4] |                 |
|-------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| $I/I_{100}$ | $d, \text{\AA}$ | $I/I_{100}$         | $d, \text{\AA}$ |
| 47.09       | 4.249           | 60                  | 4.229           |
| 53.71       | 3.384           | 55                  | 3.376           |
| 100         | 3.178           | 100                 | 3.168           |
| 64.84       | 2.981           | 75                  | 2.971           |
| 24.72       | 2.727           | 20                  | 2.719           |
| 21.12       | 2.575           | 16                  | 2.565           |
| 34.33       | 2.134           | 25                  | 2.130           |
| 30.59       | 1.935           | 14                  | 1.935           |

Атомно-абсорбционный анализ ортофосфорной кислоты после обработки образцов стекла показал наличие в ней молибдена, количество которого равно 30% от количества молибдена, вступившего в реакцию с ортофосфорной кислотой. На основании этих экспериментов мы предположили, что в процессе взаимодействия на поверхности стекла могут протекать различные реакции, в том числе:

1. Образование осадка фосфата висмута  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{BiPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
  2. Частичное растворение оксида молибдена(VI)  
 $12\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$
  3. Переход в раствор диоксида германия  
 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{GeO}_4$
  4. Растворение оксида бора и его переход в раствор ортофосфорной кислоты  
 $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3$
- Зависимости скорости растворения стекол от времени приведены на рис. 1-3.

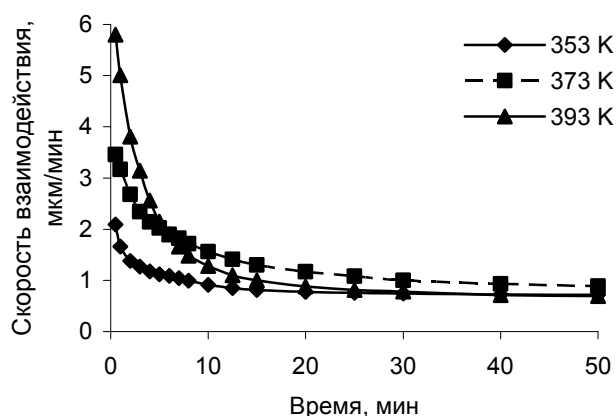


Рис. 2. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  от времени.

изменения: они уменьшаются от 5  $\text{мкм/мин}$  при времени 0.5 мин до ~1  $\text{мкм/мин}$  за 15 – 20 мин и в дальнейшем практически не изменяются. В случае стекла 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%

$\text{B}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$  скорость взаимодействия снижается от 6 до 1 мкм/мин за 15 мин, но, в отличие от названных выше стекол, продолжает несколько уменьшаться, и при 50 мин составляет 0.5 мкм/мин (рис. 3). По нашему мнению, это связано с образованием малорастворимой молибденфосфорной кислоты, что ведет к блокированию подхода травящего агента в зону реакции.

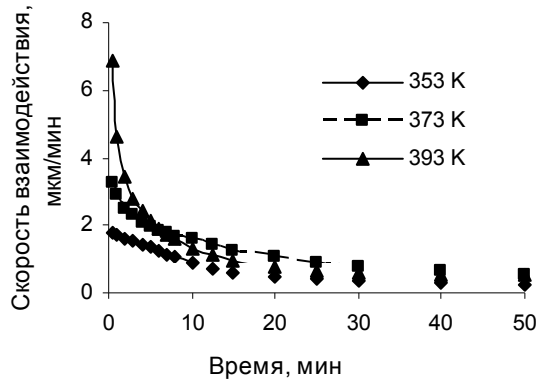


Рис. 3. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  от времени.

На основании значений скорости взаимодействия по уравнению Аррениуса для указанного температурного интервала 353 – 393 К рассчитаны значения эффективной энергии активации ( $E_A$ ), приведенные в табл. 2.

Табл. 2. Значения эффективной энергии активации ( $E_A$ ) скорости гетерогенной реакции (кДж/моль).

| $\tau$ , мин | 70% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30% $\text{B}_2\text{O}_3$ | 70% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94% $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06% $\text{GeO}_2$ | 70% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27% $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3% $\text{MoO}_3$ |
|--------------|--|--|--|
| 0.5          | 102.3  | 100.2  | 115.8  |
| 1            | 83.7   | 82.6   | 89.7   |
| 3            | 56.4   | 63.1   | 41.5   |
| 5            | 36.8   | 37.6   | 27.0   |
| 8            | 17.5   | 19.5   | 20.1   |
| 10           | 9.3  | 14.8   | 16.8   |

Анализируя зависимости, изображенные на рис. 1-3, а также микрофотографии полученного осадка (рис. 4, 5), можно заключить, что по мере увеличения температуры проведения реакции происходит образование более плотного осадка с меньшим размером зерна. Это обуславливает уменьшение коэффициента диффузии в порах осадка и снижение скорости взаимодействия. Не исключено, что, чем выше температура в начальный момент времени, тем больше активных центров участвует во взаимодействии.

Анализ значений эффективных  $E_A$  показал, что взаимодействие висмутатноборатных стекол с ортофосфорной кислотой является сложным гетерогенным процессом, скорость которого определяется скоростью химической реакции, диффузией травящего агента сквозь жидкую фазу, распределенную в порах образующегося осадка, и диффузией вдоль реакционной поверхности.

В начальный период времени процесс лимитируется химической реакцией, на что указывает экспоненциальный характер зависимости скорости от времени и высокие значения  $E_A$  (табл. 2). При увеличении времени взаимодействия наблюдается уменьшение скорости при одновременном уменьшении энергии активации, которая через 3 мин составляет 60 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что при  $\tau > 3$  мин основную роль начинает играть диффузия травящего агента вдоль поверхности образца. Дальнейшее увеличение времени взаимодействия сопровождается ещё большим уменьшением  $E_A$ , которая при  $\tau = 10$  мин достигает 10 – 15 кДж/моль, вероятно, вследствие определяющей роли диффузии травящего агента сквозь жидкость, распределенную в порах осадка.

Проведенные нами исследования кинетики процесса травления позволили контролировать толщину и развитость слоя путем изменения температуры и времени взаимодействия. Оптимальным режимом химической обработки является взаимодействие в течение 15 мин при 373 К. Такой режим позволяет получить однородный и легко воспроизводимый слой толщиной 14 – 16 мкм, который хорошо удерживается на поверхности и может быть подвергнут обработке с целью получения гетероструктуры, чувствительной к компонентам воздушной среды.

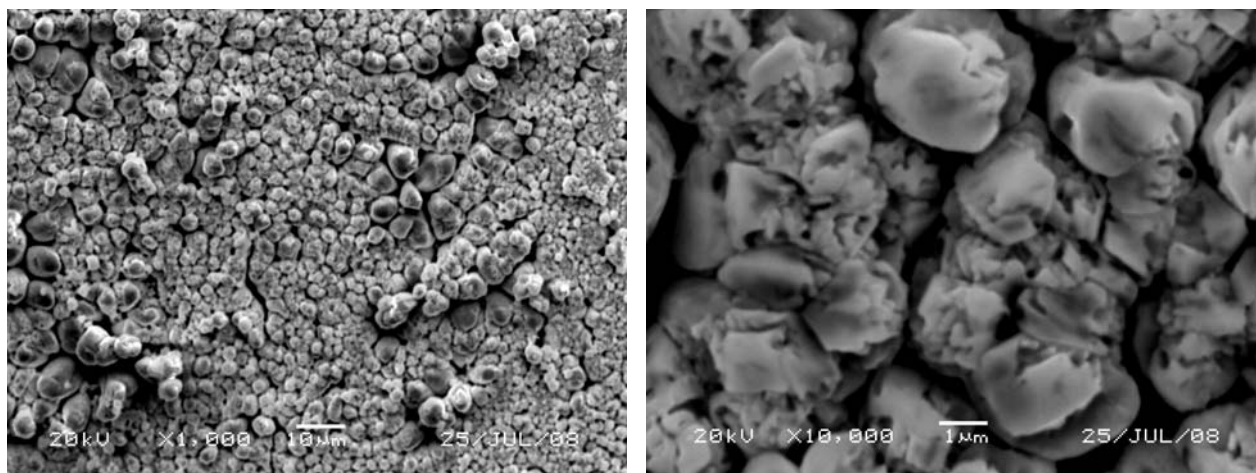


Рис. 4. Микрофотография осадка, полученного при 373 К в течение 15 мин.

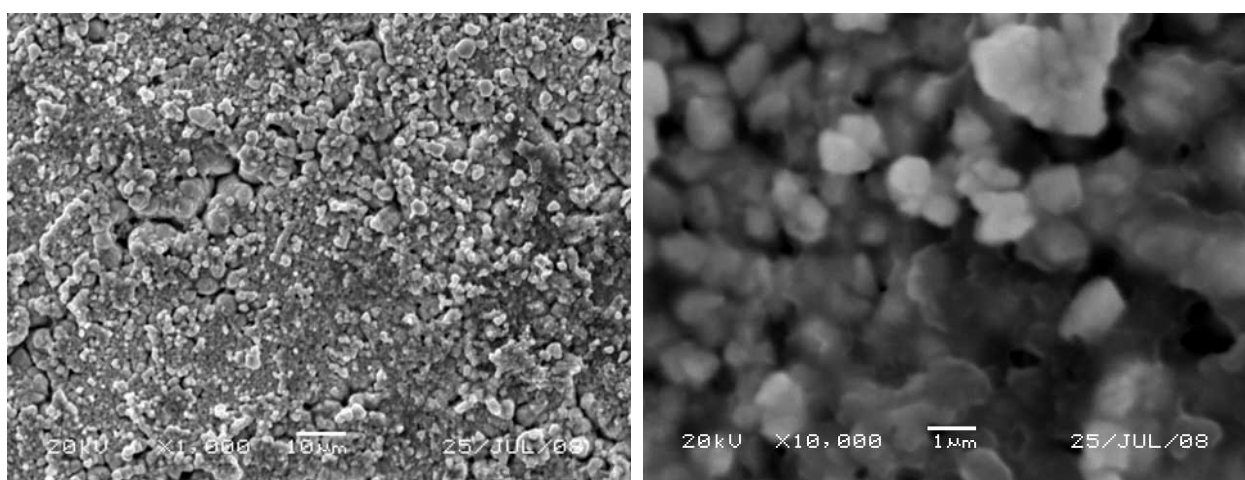


Рис. 5. Микрофотография осадка, полученного при 393 К в течение 15 мин.

### Выводы

Методом вращающегося диска исследован процесс взаимодействия висмутатноборатных стекол состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$  с 87% – ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Показано, что при малых временах взаимодействия процесс лимитируется стадией химической реакции,  $E_A = 50 - 100$  кДж/моль,  $V_{\text{тр}} = 3 - 7$  мкм/мин. При увеличении времени основную роль в гетерогенном взаимодействии начинает играть стадия диффузии через слой осадка на

поверхности ( $E_A = 10 - 20$  кДж/моль,  $V_{\text{тр}} = 1.5 - 0.3$  мкм/мин). Выбраны оптимальные параметры процесса химической обработки стекла с целью получения развитого слоя для его использования при получении гетероструктур на основе висмутатноборатных стекол. Показано, что пористость образующегося осадка уменьшается с ростом температуры, что влияет на суммарную скорость взаимодействия. Полученные слои могут быть в дальнейшем использованы для изготовления на их основе чувствительных к компонентам воздушной среды элементов.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Использование гетерогенных структур на основе оксидных соединений висмута в качестве химических сенсоров / Х. Д. Мохаммед, В. А. Кутвицкий, М. А. Гольдштрах, Л. П. Маслов, О. В. Сорокина, Л. Д. Исхакова // Микросистемная техника. – 2001. – № 12. – С. 6–9.
2. Дерикова, С. А. Некоторые особенности травления германата висмута в фосфорной кислоте / С. А. Дерикова, Я. И. Ивашевцев, В. А. Кутвицкий // Журн. прикладной химии. – 1981. – № 11. – С. 2396–2399.
3. Карачевцев, Ф. Н. Статистическая оптимизация процесса синтеза стекловидных образцов сравнения / Ф. Н. Карачевцев, В. А. Кутвицкий, О. В. Сорокина // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 105–112.
4. Synthesis, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates / B. Romero [et al.] //

Inorganic Chemistry. – 1994. – Vol. 33, № 9. – P. 1869–1874.